

REC'D 15 AUG 2003

WIPO

PCT

日本 国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP 03/08067

26.08.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 9月 9日
Date of Application:

出願番号 特願2002-263185
Application Number:

[ST. 10/C] : [JP 2002-263185]

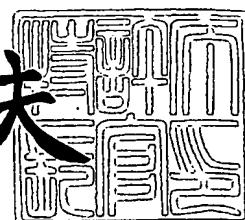
出願人 東洋紡績株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 8月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康夫



出証番号 出証特2003-3061491

【書類名】 特許願
【整理番号】 CN02-0689
【提出日】 平成14年 9月 9日
【あて先】 特許庁長官 殿
【発明者】
【住所又は居所】 大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 東洋紡績株式会社
本社内
【氏名】 奥山 幸成
【特許出願人】
【識別番号】 000003160
【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社
【代表者】 津村 準二
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 000619
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【物件名】 図面 1
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ゴム補強用ポリベンザゾール繊維コード

【特許請求の範囲】

【請求項1】 温度80℃相対湿度80%雰囲気下で700時間暴露した後の引張強度保持率が70%以上の、撚糸されたポリベンザゾール繊維からなることを特徴とするゴム補強用コード。

【請求項2】 ポリベンザゾール繊維が、塩基性有機化合物のモノマー又はその縮合物を含有してなることを特徴とする請求項1記載のゴム補強用ポリベンザゾール繊維コード。

【請求項3】 塩基性有機化合物が、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、あるいはその混合物であることを特徴とする請求項2記載のゴム補強用ポリベンザゾール繊維コード。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はタイヤ、ベルト、ホースなどのゴム補強材料に関するもので、更に詳しくは、高温かつ高湿度下に暴露されたときに優れた耐久性を有する撚糸されたポリベンザゾール繊維からなるゴム補強用コードに関する。

【0002】

【従来の技術】

高強度、高耐熱性を有する繊維として、ポリベンゾオキサゾールもしくはポリベンゾチアゾールまたはこれらのコポリマーから構成されるポリベンザゾール繊維が知られている。従来、タイヤ、ホースおよびベルト等のゴム補強材として使用される繊維に関してはナイロン繊維、ポリエステル繊維、ガラス繊維およびスチール繊維が中心であったが、近年高強度、高弾性率を有する、ケブラーに代表される芳香族ポリアミド繊維が、各種ゴム補強材として用いられている。この芳香族ポリアミド繊維と比較してもはるかに高い強度・弾性率を有し、また、耐熱性、寸法安定性にも優れるポリベンザゾール繊維は、ゴム補強材として注目されている。ゴム資材分野で従来の有機繊維では性能的に不十分であった、より高強

度、高耐熱性が要求される用途での補強用纖維として使用が検討されている。

【0003】

通常、ポリベンザゾール纖維は、上記ポリマーやコポリマーと酸溶媒を含むドープを紡糸口金より押し出した後、凝固性流体（水、または水と無機酸の混合液）中に浸漬して凝固させ、さらに水洗浴中で徹底的に洗浄し大部分の溶媒を除去した後、水酸化ナトリウム等の無機塩基の水溶液槽を通り、糸中に抽出されずに残っている酸を中和した後、乾燥することによって得られる。

【0004】

この様にして製造されるポリベンザゾール纖維は上記に記載した通り、強度、弾性率などの力学特性に優れるため、ゴム補強用纖維としても使用されていることは前述した通りであるが、特に、そのゴム補強体に動的疲労が掛かる場合、ゴム中が高温かつ高湿度の環境となる場合に強度を充分に維持することができるゴム補強用のポリベンザゾール纖維が強く望まれていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明は上記事情に着目してなされたものであり、その目的は、高温かつ高湿度下に長時間暴露されても強度低下が小さいゴム補強用コードを提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、塩基性有機化合物、なかでも、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、あるいはその混合物から選択される塩基性有機化合物を、モノマーあるいはその縮合物の形で糸中に付与したポリベンザゾール纖維を用いると、高温かつ高湿度下に長時間暴露されても強度低下の小さいゴム補強材料が得られることを見いだし本発明に至った。

【0007】

すなわち本発明は、下記の構成からなる。

1. 温度80°C相対湿度80%雰囲気下で700時間暴露した後の引張強度保持率が70%以上の、撚糸されたポリベンザゾール纖維からなることを特徴とする

ゴム補強用コード。

2. ポリベンザゾール繊維が、塩基性有機化合物のモノマー又はその縮合物を含有してなることを特徴とする上記第1記載のゴム補強用ポリベンザゾール繊維コード。

3. 塩基性有機化合物が、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、あるいはその混合物であることを特徴とする上記第2記載のゴム補強用ポリベンザゾール繊維コード。

以下、本発明を詳述する。

【0008】

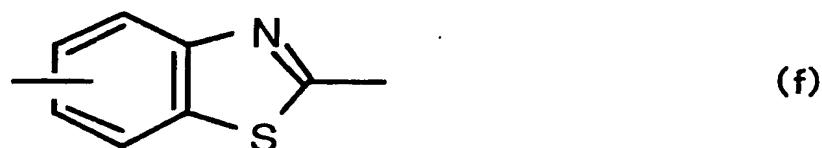
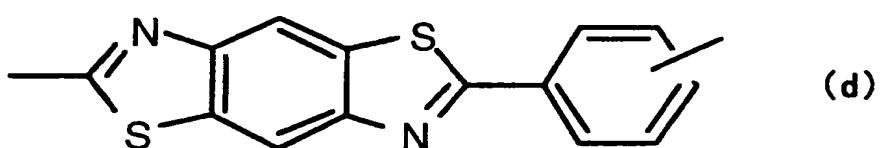
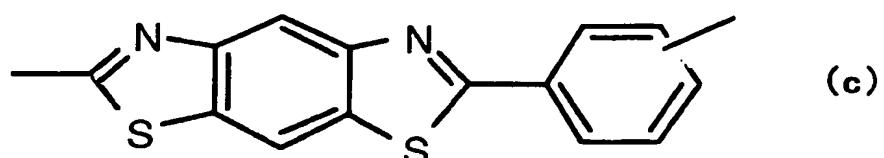
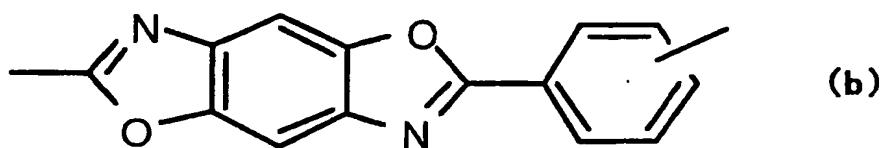
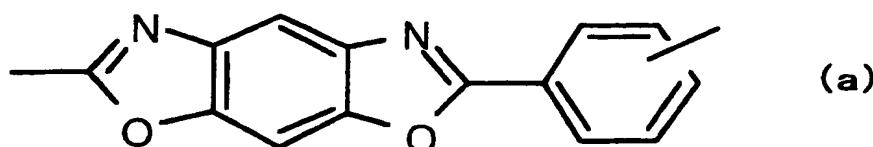
ポリベンザゾール繊維とは、ポリベンザゾールポリマーよりなる繊維をいい、ポリベンザゾール（以下、P B Zともいう）とは、ポリベンゾオキサゾール（以下、P B Oともいう）ホモポリマー、ポリベンゾチアゾール（以下、P B Tともいう）ホモポリマーおよびP B OとP B Tのランダム、シーケンシャルあるいはブロック共重合ポリマー等をいう。

【0009】

P B Zポリマーに含まれる構造単位としては、好ましくはライオトロピック液晶ポリマーから選択される。当該ポリマーは構造式（a）～（f）に記載されているモノマー単位から成る。

【0010】

【化1】



【0011】

ポリベンザゾール繊維は、P B Zポリマーを含有するドープより製造されるが、当該ドープを調製するための好適な溶媒としては、クレゾールやそのポリマーを溶解しうる非酸化性の酸が挙げられる。好適な非酸化性の酸の例としては、ポリリン酸、メタンスルホン酸および高濃度の硫酸あるいはそれらの混合物が挙げられる。中でもポリリン酸及びメタンスルホン酸、特にポリリン酸が好適である

【0012】

ドープ中のポリマー濃度は好ましくは少なくとも約7重量%であり、より好ましくは少なくとも10重量%、特に好ましくは少なくとも14重量%である。最大濃度は、例えばポリマーの溶解性やドープ粘度といった実際上の取り扱い性により限定される。それらの限界要因のために、ポリマー濃度は通常では20重量%を越えることはない。

【0013】

本発明において、好適なポリマーまたはコポリマーとドープは公知の方法で合成される。（例えば、特許文献1～4参照）。要約すると、好適なモノマーは非酸化性で脱水性の酸溶液中、非酸化性雰囲気で高速搅拌及び高剪断条件のもと約60℃から230℃までの段階的または任意の昇温速度で温度を上げることで反応させられる。

【0014】**【特許文献1】**

米国特許第4,533,693号

【特許文献2】

米国特許第4,772,678号

【特許文献3】

米国特許第4,847,350号

【特許文献4】

米国特許第5,089,591号

【0015】

このようにして得られるドープを紡糸口金から押し出し、空間で引き伸ばしてフィラメントに形成される。好適な製造法は先に述べた参考文献や米国特許第5,034,250号明細書に記載されている。紡糸口金を出たドープは紡糸口金と洗浄バス間の空間に入る。この空間は一般にエアギャップと呼ばれているが、空気である必要はない。この空間は、溶媒を除去すること無く、かつ、ドープと反応しない溶媒で満たされている必要があり、例えば空気、窒素、アルゴン、ヘリウム、

二酸化炭素等が挙げられる。

【0015】

紡糸後のフィラメントは、過度の延伸を避けるために洗浄され溶媒の一部が除去される。そして、更に洗浄され、適宜水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化カリウム等の無機塩基で中和され、ほとんどの溶媒は除去される。ここでいう洗浄とは、ポリベンザゾールポリマーを溶解している鉱酸に対し相溶性であり、ポリベンザゾールポリマーに対して溶媒とならない液体に纖維またはフィラメントを接触させ、ドープから酸溶媒を除去することである。鉱酸とは、メタンスルфон酸またはポリリン酸である。好適な洗浄液体としては、水や水と酸溶媒との混合物がある。フィラメントは、好ましくは残留鉱酸金属原子濃度が重量で8000 ppm以下、更に好ましくは5000 ppm以下に洗浄される。纖維中に残留する無機塩基と鉱酸の化学量論比が0.9～1.6：1であることが望ましい。その後、フィラメントは、乾燥、熱処理、巻き取り等が必要に応じて行われる。

【0016】

本発明に係るポリベンザゾール纖維からなるゴム補強用コードの第一の特徴は、ポリベンザソール纖維中に塩基性有機化合物をモノマーあるいは縮合物の形で含んでいることであり、これにより、温度80℃相対湿度80%雰囲気下で70時間暴露した後の引張強度保持率が65%以上、好ましくは70%以上のゴム補強用コードを得ることができる。ここでいう塩基性有機化合物とは、例えば芳香族アミンのように塩基性を示す有機化合物であれば特に限定されることはなく、1-ナフチルアミン-4-スルфон酸ナトリウム、1-アミノナフタレン、1,5-ジアミノナフタレン、 β -フェニルエチルアミン、p-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、重炭酸アミノグアニン、1,3-ビス(2-ベンゾチアゾリル)グアニン、1,3-ジフェニルグアニン、1,3-ジ(o-トルイル)グアニン、1,2,3-トリフェニルグアニン、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3-(3,4,5,6-テトラヒドロフタルイミド-メチル)-5-メチルフェニル]ベ

ンゾトリアゾール、2-(3,5-ジテルトープチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、キナゾリン-2,4-ジオン、ピペラジン、アニリン、o-ヒドロキシアニリン、o-フェノキシアニリン、p-ヒドロキシアニリン、ピリジン、キノリン、イソシアヌル酸等があげられる。

【0017】

塩基性有機化合物を付与する場合、糸中の水分率が20%以下になる履歴を一度も与えることなしに塩基性有機化合物を付与することが好ましい。糸中の水分率が20%以下になる履歴を一度でも与えてしまうと、繊維表面の細孔が細くなり、繊維表面が緻密になってしまふため、塩基性有機化合物を糸内部まで付与することが難しくなる。具体的な付与方法としては、製造工程において紡糸口金からドープを押し出した後から乾燥するまでの間でガイドオイリング方式、シャワリング方式、ディップ方式などで付与する方法、あるいは、糸を乾燥させずに巻き取って、塩基性有機化合物の溶液に浸漬して付与する方法などが挙げられるが、高温かつ高湿度下に長時間暴露した後の強度保持率を維持するためには、糸を乾燥させずに巻き取って、塩基性有機化合物の溶液に長時間浸漬して付与することが好ましい。

【0018】

本発明に係るポリベンザゾール繊維からなるゴム補強用コードの第二の特徴は、繊維中にp-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、あるいはその混合物から選択される塩基性有機化合物をモノマーあるいは縮合物の形で含んでいることであり、これにより、温度80°C相対湿度80%霧囲気下で700時間暴露した後の引張強度保持率が70%以上、好ましくは75%以上のゴム補強用コードを得ることができる。他の塩基性有機化合物でも高温かつ高湿度下に長時間暴露されることによる強度低下を抑制する効果はあるが、中でもフェニレンジアミンが、その効果が大きい。フェニレンジアミンの付与量は10%以下、好ましくは8%以下、更に好ましくは2~6%であることが好ましい。10%を超えるとフェニレンジアミン付与量の増加によるフィラメント繊度の増加で初期の糸強度が低くなるため好ましくない。

【0019】

フェニレンジアミンを付与する場合も、上記に述べた塩基性化合物を付与する場合と同様、糸中の水分率が20%以下になる履歴を一度も与えることなしに付与することが好ましい。糸中の水分率が20%以下になる履歴を一度でも与えてしまうと、纖維表面の細孔が細くなり、纖維表面が緻密になってしまうため、フェニレンジアミンを糸内部まで付与することが難しくなる。具体的な付与方法として、紡糸口金からドープを押し出した後から乾燥するまでの間でガイドオーリング方式、シャワリング方式、ディップ方式により付与する方法、あるいは、糸を乾燥させずに巻き取って、フェニレンジアミン水溶液に浸漬して付与する方法などが挙げられるが、高温かつ高湿度下に長時間暴露した後の強度保持率を維持するためには、糸を乾燥させずに巻き取って、フェニレンジアミン水溶液に長時間浸漬して付与することが好ましく、さらに好ましくはチーズ染色方式により長時間処理を行い、フェニレンジアミンを糸内部に十分に付与するのが良い。

【0020】

p-フェニレンジアミンとm-フェニレンジアミンの配合比はp-フェニレンジアミン:m-フェニレンジアミン=4:6~0:10であること、すなわちp-フェニレンジアミンに対してm-フェニレンジアミンの方が多いことが好ましい。

p-フェニレンジアミンはm-フェニレンジアミンと比較して水中での酸化縮合が格段に進みやすく水中ですぐに縮合度が上がってしまうため、フェニレンジアミン縮合物が纖維内部のボイド中に入りにくくなり、ボイド中をフェニレンジアミン縮合物で十分に満たし安定化させることが困難になり、その結果、コードとした場合に、温度80°C相対湿度80%雰囲気下で700時間暴露した後の引張強度保持率が65%以上を達成することが困難となる場合がある。m-フェニレンジアミンの酸化縮合が進みにくい性質を利用して、p-フェニレンジアミンに対してm-フェニレンジアミンを多く配合することでボイド中にフェニレンジアミン縮合物を安定的に付与することが可能となる。ただし、m-フェニレンジアミンのみでは酸化縮合が進みにくく、付与処理に非常に長時間必要となり生産性が悪くなるため、あまり好ましくない。酸化縮合を進めるために高温で処理する方法も挙げられるが、処理時に糸強度の低下を招くことがあるため、あまり好

ましくない。

【0021】

繊維内部における塩基性有機化合物の化学的作用については明確には分かっていない。単純に、塩基性有機化合物のモノマーあるいは縮合体がポリベンザゾール繊維中のミクロポイド間に満たされているため、高温かつ高湿度下に長時間暴露されても外からの水蒸気がPBZ分子に到達しにくくなり強度低下が起こりにくくなるのか、あるいは、ポリベンザゾール繊維中に残留している鉄酸あるいはその縮合物が水分により解離して放出した水素イオンを塩基性物質が捕捉して系内を中性化することにより強度低下を抑制しているのか、あるいは、共役長の長い塩基性有機化合物の縮合体が何らかの理由により繊維中で発生したラジカルを捕捉して系内を安定化させることにより強度低下を抑制しているのか、などが推定されるが、本発明はこの考察に拘束されるものではない。

【0022】

本発明に係わる該ポリベンザゾール繊維は耐疲労性を改善する観点からリング撚糸機などを用いて片撚りもしくは双糸撚りを与えられる。撚り係数は350～2000であれば良い。

尚、撚り係数 $K = T_w \times (D_e n / \rho)^{1/2}$

T_w ：撚り数 [$T / 10 \text{ cm}$] 、 $D_e n$ ：トータルデニール ρ ：繊維密度 [g / cm^3]

【0023】

ゴムとの接着性を改善すべく、上記ポリベンザゾール繊維表面にコロナ処理やプラズマ処理等を施しても良い。また繊維表面或はコロナ処理等を施した繊維表面と反応可能な化合物をポリベンザゾール繊維に付与しても良い。更にゴムとの接着性を向上させるため、ディップ処理を施されてもよい。当該処理液としては、(A) エポキシ樹脂の水分散液、(B) ブロックドイソシアネートの水分散液、(C) ゴムラテックスの水分散液、(D) レゾルシン・ホルムアルデヒド樹脂-ゴムラテックス(RFL)混合液、の組み合わせもしくは単独で、一段または二段以上の多段処理により施される場合が一般的であるが、その他の処方であってもよい。

【0024】

【実施例】

以下に実例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明はもとより下記の実施例によって制限を受けるものではなく、前後記の主旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術範囲に含まれる。

【0025】

(高温かつ高湿度下における強度低下の評価方法)

高温かつ高湿度下における強度低下の評価は、サンプルを恒温恒湿器中で高温かつ高湿度保管処理した後、標準状態（温度：20±2℃、相対湿度65±2%）の試験室内に取り出し、30分以内に引張試験を実施し、処理前の強度に対する処理後の強度保持率で評価を行った。なお、高温高湿度下での保管試験にはヤマト科学社製Humidic Chamber 1G43Mを使用し、恒温恒湿器中に光が入らないよう完全に遮光して、80℃、相対湿度80%の条件下にて700時間処理を実施した。強度保持率は、高温高湿度保管前後の引張強度を測定し、高温高湿度保管試験後の引張強度を高温高湿度保管試験前の引張強度で割って100を掛けて求めた。なお、引張強度の測定は、JIS-L1013に準じて引張試験機（島津製作所製、型式AG-50KNG）にて測定した。

【0026】

(繊維中の残留リン酸濃度、ナトリウム濃度の評価方法)

繊維中の残留リン濃度は、試料をペレット状に固めて蛍光X線測定装置（フィリップスPW1404/DY685）を用いて測定し、ナトリウム濃度は中性子活性化分析法で測定した。

【0027】

水分率は、乾燥前重量：W0（g）、乾燥後重量：W1（g）から、下記の計算式に従って算出した。なお、乾燥は200℃1時間の条件で実施した。

$$(\text{式}) \text{ 水分率} (\%) = (W0 - W1) / W1 \times 100$$

【0028】

(実施例1)

30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が3.0 dL/gのポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール1.4重量%と五酸化リン含有率84.3%のポリリン酸から成る紡糸ドープを紡糸温度175℃で孔径0.18mm、孔数166のノズルから押し出してフィラメントとした後、適当な位置で収束させてマルチフィラメントにするように配置された第1洗浄浴中に浸漬し、凝固させた。紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。クエンチ温度は60℃とした。その後、ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度が5000ppm以下になるまで水洗し、乾燥せずにフィラメントを紙管に巻き取った。なお、巻取速度は200m/分、紡糸延伸倍率は4.0とし、フィラメントの巻き量は1500mとした。このようにして巻き取ったフィラメントの単糸繊度は1.5dpf (denier/filament)、その直径は11.5μmであり、水分率は50%であった。

巻き取った糸を1%NaOH水溶液で10秒間中和し、その後30秒間水洗した後、乾燥せずに多孔質樹脂ボビンに巻き取った。巻き取った糸の水分率は50%であった。12Lの水に、m-フェニレンジアミン2.8gとp-フェニレンジアミン1.2gを溶解した液を図1に示す装置に入れ、巻き取った糸を入れて常温(20℃)で24時間液を循環した後、さらに装置内の液を純水に置換して常温(20℃)で1時間かけて循環した。その後、装置から糸を取り出して80℃にて4時間乾燥した。なお、液の循環は液中に空気を供給しながら実施した。得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は1900ppm、ナトリウム濃度は760ppm、Na/Pモル比は0.54であった。また、高温高湿度保管後の強度保持率は90%であった。

得られたポリベンザゾール繊維6本を、Z方向に32T/10cmの撚りを加えながら撚り合わせた後、これを2本合せてS方向に32T/10cmの撚りを掛けて生コードを得た。次いで生コードに二段のディップ処理を施してディップコードを作成した。一段目のディップ処理液はエポキシ樹脂の水分散液であり、処理温度は240℃、二段目のディップ処理液はRFL液であり、処理温度は235℃であり、得られたディップコードの強力は、649Nであった。このディ

ップコードの高温、高湿度下での強度保持率は81%と優れていた。

【0023】

(比較例1)

ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度を5000 ppm以下になるまで水洗し乾燥させずにフィラメントを紙管に巻き取るところまでは実施例1と同様に行った。

巻き取った糸を1%NaOH水溶液で10秒間中和し、その後30秒間水洗した後、80℃にて4時間乾燥した。得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は4700 ppm、ナトリウム濃度は3300 ppm、Na/Pモル比は0.95であった。また、高温高湿度保管後の強度保持率は82%であった。

得られたポリベンザゾール繊維6本を、Z方向に32T/10cmの撚りを加えながら撚り合わせた後、これを2本合せてS方向に32T/10cmの撚りを掛けて生コードを得た。次いで生コードに二段のディップ処理を施してディップコードを作成した。一段目のディップ処理液はエポキシ樹脂の水分散液であり、処理温度は240℃、二段目のディップ処理液はRFL液であり、処理温度は235℃であり、得られたディップコードの強力は、653Nであった。このディップコードの高温、高湿度下での強度保持率は56%と実施例1と比較して劣っていた。

【0029】

【発明の効果】

本発明によると、高温かつ高湿度下に長時間暴露された場合であっても強度保持率の高い撚糸されたポリベンザゾール繊維からなるゴム補強用コードを提供できた。

【図面の簡単な説明】

【図1】チーズ染色装置例の概要図

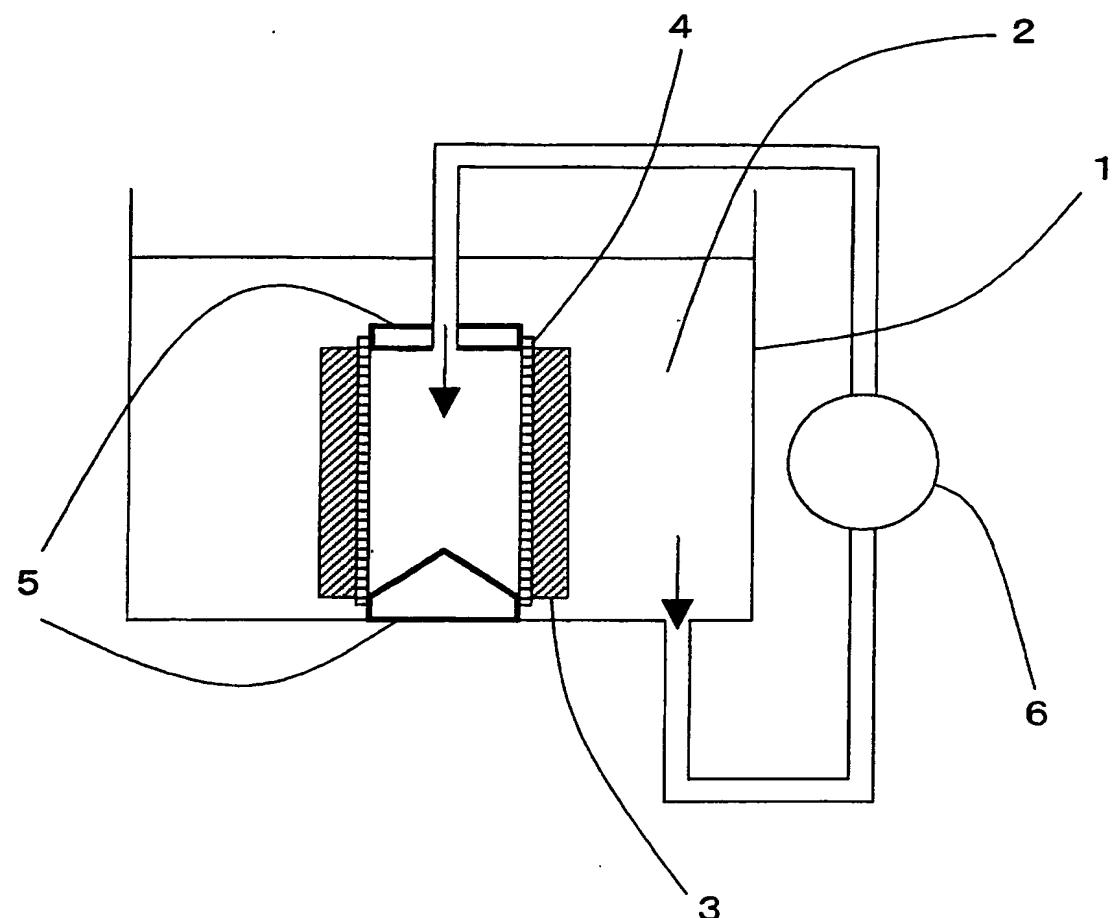
【符号の説明】

1：処理層、2：処理液、3：綾巻きされた未乾燥糸、4：透水性がある多孔質ボビン、5：ボビンの栓、6：処理液循環ポンプ

【書類名】

図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高温かつ高湿度下に長時間暴露されても強度低下が小さいゴム補強用コードを提供すること。

【解決手段】 p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、あるいはその混合物、等の塩基性有機化合物のモノマー又はその縮合物を含有するポリベンザゾール繊維を撚糸することにより温度80℃相対湿度80%雰囲気下で700時間暴露した後の引張強度保持率が70%以上のゴム補強用ポリベンザゾール繊維コードとなす。

特願2002-263185

出願人履歴情報

識別番号 [000003160]

1. 変更年月日 1990年 8月 10日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
氏 名 東洋紡績株式会社

2. 変更年月日 2003年 4月 9日

[変更理由] 名称変更

住 所 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
氏 名 東洋紡績株式会社